

W2301-01

**FLAME-RETARDANT RESIN COMPOSITION****Publication number:** JP2001247751**Publication date:** 2001-09-11**Inventor:** ASANO TAKAYUKI**Applicant:** DAICEL CHEM**Classification:**

**- international:** C08J3/22; B29C45/00; C08J5/00; C08K3/00; C08K5/00; C08K5/3492; C08K5/5313; C08L25/12; C08L27/12; C08L67/00; C08L69/00; C08L71/12; C08L77/00; C08L81/02; C08J3/20; B29C45/00; C08J5/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L25/00; C08L27/00; C08L67/00; C08L69/00; C08L71/00; C08L77/00; C08L81/00; (IPC1-7): C08L67/00; B29C45/00; C08J3/22; C08J5/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L25/12; C08L27/12; C08L69/00; C08L71/12; C08L77/00; C08L81/02; B29K25/00; B29K67/00; B29K69/00; B29K77/00; B29K83/00; B29K105/06

**- european:** C08K5/3492S; C08K5/5313

**Application number:** JP20000358001 20001124**Priority number(s):** JP20000358001 20001124; JP19990372771 19991228**Also published as:**

US6531530 (B2)

US2001007888 (A1)

Report a data error here

**Abstract of JP2001247751**

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a flame-retardant resin composition which is superior in impact resistance, heat resistance, dimensional stability, and flame retardancy. **SOLUTION:** This flame-retardant resin composition contains (A) 100 pts.wt. of a thermoplastic resin which contains 80 to 10 wt.% of (A-1) an aromatic polyester-based resin and/or a polyamide-based resin, 17 to 85 wt.% of (A-2) a rubber-containing vinyl cyanide/aromatic vinyl-based copolymer and/or (A-3) a vinyl cyanide/aromatic vinyl-based copolymer, and 3 to 40 wt.% of (A-4) a polyphenylene ether-based resin and/or a polyphenylene sulfide-based resin, (B) 1 to 60 pts.wt. of a halogen-free flame retardant, and (C)  $\leq 100$  pts.wt. of a filler.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-247751

(P2001-247751A)

(43) 公開日 平成13年9月11日 (2001.9.11)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テ-マ-ト* (参考)
C O 8 L 67/00		C O 8 L 67/00	4 F 0 7 0
B 2 9 C 45/00		B 2 9 C 45/00	4 F 0 7 1
C O 8 J 3/22	C E R	C O 8 J 3/22	C E R 4 F 2 0 6
5/00	C E Z	5/00	C E Z 4 J 0 0 2
C O 8 K 3/00		C O 8 K 3/00	
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-358001 (P2000-358001)

(22) 出願日 平成12年11月24日 (2000. 11. 24)

(31) 優先権主張番号 特願平11-372771

(32) 優先日 平成11年12月28日 (1999. 12. 28)

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002901

ダイセル化学工業株式会社

大阪府堺市鉄砲町1番地

(72) 発明者 浅野 隆幸

兵庫県姫路市網干区余子浜1903-3-336

(74) 代理人 100063897

弁理士 古谷 馨 (外4名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 難燃性樹脂組成物

## (57) 【要約】

【課題】 耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性及び難燃性が優れた難燃性樹脂組成物の提供。

【解決手段】 (A-1) 芳香族ポリエステル系樹脂及び／又はポリアミド系樹脂80～10重量%と、(A-2) ゴム含有シアン化ビニル-芳香族ビニル系系共重合体及び／又は(A-3) シアン化ビニル-芳香族ビニル系系共重合体17～85重量%と、(A-4) ポリフェニレンエーテル系樹脂及び／又はポリフェニレンスルフィド系樹脂3～40重量%を含有する(A) 熱可塑性樹脂100重量部に対し、(B) ハロゲン非含有難燃剤1～60重量部及び(C) 充填材100重量部以下を含有する難燃性樹脂組成物。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A-1) 芳香族ポリエステル系樹脂及び／又はポリアミド系樹脂80～10重量%と、(A-2) ゴム含有シアン化ビニル-芳香族ビニル系系共重合体及び／又は(A-3) シアン化ビニル-芳香族ビニル系系共重合体17～85重量%と、(A-4) ポリフェニレンエーテル系樹脂及び／又はポリフェニレンスルフィド系樹脂3～40重量%を含有する(A) 熱可塑性樹脂100重量部に対し、(B) ハロゲン非含有難燃剤1～60重量部及び(C) 充填材100重量部以下を含有する難燃性樹脂組成物。

【請求項2】 (A-1) 芳香族ポリエステル系樹脂が、ポリエチレンテレフタレート及び／又はポリブチレンテレフタレートである請求項1記載の難燃性樹脂組成物。

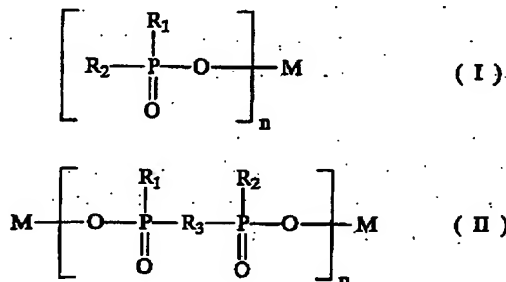
【請求項3】 (A) 熱可塑性樹脂として、更に(A-5) ポリカーボネート系樹脂を含有する請求項1又は2記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項4】 (B) ハロゲン非含有難燃剤として、赤リン、リン酸エステル、ホスフィン酸とその誘導体、ホスホン酸とその誘導体、ホスファゼン、ホスファフェナントレン誘導体、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミド、ポリリン酸メラミンから選ばれるリン系難燃剤を含む請求項1～3のいずれか1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項5】 赤リンが、金属酸化物、金属水酸化物又は熱硬化性樹脂で被覆されている請求項4記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項6】 (B) ハロゲン非含有難燃剤として、次の一般式(I)及び／又は(II)で示されるホスフィン酸塩を含む請求項1～4のいずれか1記載の難燃性樹脂組成物。

【化1】



(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は水素原子、炭素数1～16のアルキル基、炭素数1～16のエーテル結合を含むアルキル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基を示し、 $R_3$ は2価の有機基を示し、 $n$ は1以上の整数を示し、 $M$ は塩を形成する原子又は有機基を示す。)

【請求項7】 (B) ハロゲン非含有難燃剤として、リン酸エステルと請求項5記載のホスフィン酸塩を含む請求項1～4のいずれか1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項8】 (B) ハロゲン非含有難燃剤として、トリアジン環を含有する化合物を含む請求項1～3のいずれか1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項9】 更に(D) フッ素系化合物を含む請求項1～8のいずれか1記載の難燃性樹脂組成物。

【請求項10】 請求項1～9のいずれか1記載の難燃性樹脂組成物の製造法であり、赤リンを、芳香族ポリエステル系樹脂、ゴム含有シアン化ビニル-芳香族ビニル系系共重合体、シアン化ビニル-芳香族ビニル系系共重合体及びポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる1又は2以上をベース樹脂としてマスターバッチとし、これと他の成分とを熔融混練する難燃性樹脂組成物の製造法。

【請求項11】 請求項1～9のいずれか1記載の難燃性樹脂組成物を射出成形して得られる成形品。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、得られる成形体の耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性及び難燃性が優れている難燃性樹脂組成物、その製造法、それから得られる成形品に関する。

【0002】

【従来の技術及び解決しようとする課題】芳香族ポリエステル系樹脂は、機械物性に優れたエンジニアリングプラスチックとして電器業界等の分野において幅広く利用されているが、耐熱性等の機械物性に優れているものの、射出成形した製品の寸法安定性が悪く、寸法精度を要求される部材への使用が制限されるという問題があった。

【0003】この問題を解決するため、例えば特開昭50-23448号公報では、ポリエステル樹脂とABS樹脂と無機充填材からなる組成物が提案されている。しかし、プラスチックの大半は易燃性であることから、火災に対する安全性を確保するため、例えば、米国アンダーライターズラボラトリー規格(以下UL94規格)の垂直燃焼試験による評価でV-0に適合するような高い難燃性が要求されることがある。従って、一般的には、臭素系化合物に代表されるハロゲン系難燃剤と酸化アンチモンを熱可塑性樹脂に配合して難燃性を高めている。しかし、ハロゲン系難燃剤を含有したものは燃焼するとダイオキシンを発生させる疑いがあり、環境に悪影響を与えるおそれがある。このため最近の傾向としてハロゲンを含まない難燃性樹脂が強く求められている。

【0004】例えば特開平10-298395号公報では、ビニル系共重合体とポリエステル及び／又はポリアミドとリン含有量15重量%以上のリン系難燃剤からなる難燃性樹脂組成物が提案されている。この組成物は、荷重たわみ温度に代表される耐熱性が不十分である上、UL-94 V-0のような高度な難燃性を付与するためには、難燃剤を多量に添加しなければならない。しかし、実施例に挙げられている赤リンを難燃剤として多量

に添加すると、燃焼時に赤リン自体が燃えるため逆に難燃性が低下し、成型加工時にホスフィンガスが多量に発生する懸念があるといった問題が生じる。

【0005】本発明の目的は、成形体の耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性等が性能に優れ、しかも難燃性も優れている難燃性樹脂組成物、その製造法、それから得られる成形品を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、解決手段として、(A-1)芳香族ポリエステル系樹脂及び／又はポリアミド系樹脂80～10重量%と、(A-2)ゴム含有シアン化ビニル-芳香族ビニル系系共重合体及び／又は(A-3)シアン化ビニル-芳香族ビニル系系共重合体17～85重量%と、(A-4)ポリフェニレンエーテル系樹脂及び／又はポリフェニレンスルフィド系樹脂3～40重量%を含有する(A)熱可塑性樹脂100重量部に対し、(B)ハロゲン非含有難燃剤1～60重量部及び(C)充填材100重量部以下を含有する難燃性樹脂組成物を提供する。

【0007】更に本発明は、他の解決手段として、上記難燃性樹脂組成物の製造法及び上記難燃性樹脂組成物から射出成形して得られる成形品を提供する。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明で用いられる(A-1)成分の芳香族ポリエステル系樹脂は、二価以上のカルボン酸成分又はエステル形成能をもつそれらの誘導体、二価以上のアルコール成分及び／又はフェノール成分、あるいはエステル形成能をもつそれらの誘導体とを公知の方法で重縮合して得られる飽和ポリエステル樹脂である。

【0009】(A-1)成分の芳香族ポリエステル系樹脂としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート等のポリアルキレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート等のポリアルキレンナフタレートが挙げられる。また、(A-1)成分は、アルキレンアリレート単位を50重量%以上含むコポリエステルであってもよいし、全体としてアルキレンアリレート単位を50重量%以上含む混合物であってもよい。芳香族ポリエステル系樹脂としては、特に成形性、耐熱性等の性能のバランスが優れていることから、ポリエチレンテレフタレートやポリブチレンテレフタレートが好ましい。

【0010】(A-1)成分の芳香族ポリエステル系樹脂の分子量は、重量平均分子量が好ましくは10,000～100,000、より好ましくは15,000～500,000程度の範囲から選択できる。

【0011】(A-1)成分の芳香族ポリエステル系樹脂は直鎖状又は分岐鎖状構造でもよいし、架橋していてもよく、1又は2以上組み合わせて使用することができる。(A-1)成分の芳香族ポリエステル系樹脂は、特

にポリエチレンテレフタレートとポリブチレンテレフタレートを組み合わせて使用することにより、ポリブチレンテレフタレートの作用により寸法安定性が向上され、ポリエチレンテレフタレートの作用により成形品の外観を向上されるので望ましい。これらの配合割合は、ポリエチレンテレフタレート/ポリブチレンテレフタレートが、好ましくは5/95～80/20、より好ましくは10/90～50/50である。

【0012】(A-1)成分のポリアミド系樹脂としては、ジアミンとジカルボン酸とから形成されるポリアミド樹脂及びそれらの共重合体、具体的にはナイロン66、ポリヘキサメチレンセバカミド(ナイロン6・10)、ポリヘキサメチレンドデカナミド(ナイロン6・12)、ポリドデカメチレンドデカナミド(ナイロン1212)、ポリメタキシリレンアジバミド(ナイロンMXD6)、ポリテトラメチレンアジバミド(ナイロン46)及びこれらの混合物や共重合体；ナイロン66/66T成分が50モル%以下であるナイロン66/66T(66T：ポリヘキサメチレンテレフタルアミド)、66I成分が50モル%以下であるナイロン66/66I(66I：ポリヘキサメチレンイソフタルアミド)、ナイロン6T/66I/66、ナイロン6T/66I/66I等の共重合体；ポリヘキサメチレンテレフタルアミド(ナイロン6T)、ポリヘキサメチレンイソフタルアミド(ナイロン6I)、ポリ(2-メチルペンタメチレン)テレフタルアミド(ナイロンM5T)、ポリ(2-メチルペンタメチレン)イソフタルアミド(ナイロンM5I)、ナイロン6T/66I、ナイロン6T/M5T等の共重合体が挙げられ、そのほかアモルファスナイロンのような共重合ナイロンでもよく、アモルファスナイロンとしてはテレフタル酸とトリメチルヘキサメチレンジアミンの重縮合物等が挙げられる。

【0013】更に、環状ラクタムの開環重合体、アミノカルボン酸の重縮合物及びこれらの成分からなる共重合体、具体的には、ナイロン6、ポリ- $\omega$ -ウンデカナミド(ナイロン11)、ポリ- $\omega$ -ドデカナミド(ナイロン12)等の脂肪族ポリアミド樹脂及びこれらの共重合体、ジアミン、ジカルボン酸とからなるポリアミドとの共重合体、具体的にはナイロン6T/66、ナイロン6T/11、ナイロン6T/12、ナイロン6T/66I/12、ナイロン6T/66I/66I/12等及びこれらの混合物が挙げられる。

【0014】組成物中の(A-1)成分の含有割合は、80～10重量%、好ましくは80～30重量%、より好ましくは75～35重量%である。この範囲内であると、高度な耐熱性、難燃性、寸法安定性を付与できる。

【0015】本発明で用いられる(A-2)成分は、ゴム含有シアン化ビニル-芳香族ビニル系系共重合体である。

【0016】芳香族ビニル系化合物としては、スチレ

ン、スチレン誘導体〔例えば、アルキルスチレン（例えば、*o*-、*m*-*p*-メチルスチレン、2,4ジメチルスチレン等のビニルトルエン類、エチルスチレン、*p*-イソプロピルスチレン、ブチルスチレン、*p*-*t*-ブチルスチレン等のアルキル置換スチレン類）、 $\alpha$ -アルキル置換スチレン（例えば、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\alpha$ -メチル-*p*-メチルスチレン等）、ハロスチレン（例えば、*o*-、*m*-、及び*p*-クロロスチレン等）〕等が挙げられ、これらの中でもスチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンが好ましい。また、シアン化ビニル化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等が挙げられる。

【0017】芳香族ビニル系化合物とシアン化ビニル化合物との割合（重量比）は、好ましくは90/10~60/40、より好ましくは85/15~65/35である。

【0018】また、（A-2）成分は、芳香族ビニル系化合物と共重合可能な単量体との共重合体とすることができる。例えば、（メタ）アクリル酸アルキルエステル〔（メタ）アクリル酸メチル等の（メタ）アクリル酸 $C_1$ ~ $C_{10}$ アルキルエステル〕、ビニルエステル系単量体〔酢酸ビニル等〕、ヒドロキシ基含有単量体〔ヒドロキシエチルメタアクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート等のヒドロキシ $C_1$ ~ $C_4$ アルキル（メタ）アクリレート等〕、グリシジル基含有単量体〔グリシジル（メタ）アクリレート等〕、カルボキシ基含有単量体〔（メタ）アクリル酸、無水マレイン酸、フマル酸等の $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和カルボン酸〕、イミド系単量体〔マレイミド、*N*-メチルマレイミド、*N*-フェニルマレイミド等〕から選ばれる1又は2以上が挙げられる。

【0019】これらの共重合性単量体の使用量は、（A-2）成分を構成する重合性単量体（即ち、芳香族ビニル系化合物及びシアン化ビニル化合物の合計量）に対し、好ましくは5~30重量%、より好ましくは5~25重量%である。

【0020】（A-2）成分中の共重合体（ゴム成分を除いた部分）の含有量は、好ましくは40~99重量%、より好ましくは50~97重量%、更に好ましくは50~90重量%である。

【0021】ゴム成分としては、様々なゴム質重合体（ブタジエンゴム、イソプレンゴム等のジエンゴム、スチレン-ブタジエンゴム、スチレン-イソプレンゴム等のスチレン-ジエン共重合ゴム（スチレンとジエン類のランダム又はブロック共重合体）、エチレン-酢酸ビニル共重合体、アクリルゴム、エチレン-プロピレンゴム（EPDM）等）から選ばれる1種以上の組合せが挙げられ、必要に応じてゴム成分は水添されていてもよい。

これらの中でもジエン系ゴム（ブタジエンやイソプレン等の共役1,3-ジエンゴム又はその誘導体等）、ブタジエン系ゴム（ブタジエンゴム等のジエンゴム等）が好ましい。

【0022】（A-2）成分中のゴム成分の含有量は、好ましくは1~60重量%、より好ましくは3~50重量%、更に好ましくは10~50重量%である。

【0023】（A-2）成分としては、ゴム成分の存在下にスチレン及びアクリロニトリルが重合したグラフト共重合体〔例えば、アクリロニトリル-ブタジエンゴム-スチレングラフト共重合体（ABS樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸メチル-スチレン共重合体（AES樹脂）、アクリロニトリル-ブタジエン-メタクリル酸メチル-スチレングラフト共重合体（ABSM樹脂）、アクリロニトリル-アクリルゴム-スチレングラフト共重合体（AAS樹脂）、エチレン-酢酸ビニル-スチレン-アクリロニトリルグラフト共重合体等〕等が挙げられ、特に好ましくはABS樹脂等の弾性グラフト共重合体から選ばれる1種以上の組み合わせが挙げられる。

【0024】本発明で用いられる（A-3）成分のシアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体としては、前記芳香族ビニル系化合物（特にスチレン）と、前記シアン化ビニル化合物（特にアクリロニトリル）との共重合体が挙げられる。また、前記例示の共重合可能な単量体（例えば（メタ）アクリル酸エステル、カルボキシ基含有単量体、イミド系単量体等）との共重合体を使用してもよい。好ましくはアクリロニトリル-スチレン共重合体（AS樹脂）等が挙げられる。

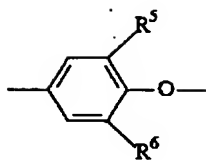
【0025】芳香族ビニル系化合物とシアン化ビニル化合物との割合（重量比）は、好ましくは90/10~60/40、より好ましくは85/15~65/35である。

【0026】組成物中の（A-2）成分と（A-3）成分の含有割合は、合計で17~85重量%、好ましくは17~67重量%、より好ましくは33~67重量%である。この範囲内であると、高度な耐衝撃性、寸法安定性を付与できる。

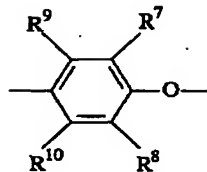
【0027】本発明で用いられる（A-4）成分のポリフェニレンエーテル系樹脂は、下記の一般式（III）及び/又は（IV）で表される繰返し単位を有する単独重合体又は共重合体である。これらのポリフェニレンエーテル系樹脂は単独で又は2種以上組み合わせて使用できる。

【0028】

【化2】



(III)



(IV)

【0029】(式中、 $R^5$ 、 $R^6$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ はそれぞれ独立して炭素数1～4のアルキル基(メチル、エチル、プロピル、ブチル、 $\alpha$ -ブチル基等)、アリール基(フェニル基等)又は水素原子を示す。但し、 $R^9$ 、 $R^{10}$ は同時に水素ではない。)

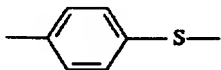
ポリフェニレンエーテル系樹脂の単独重合体としては、例えば、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-エチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジエチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-n-プロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2,6-ジ-n-プロピル-1,4-フェニレン(エーテル)、ポリ(2-メチル-6-n-ブチル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-エチル-6-イソプロピル-1,4-フェニレン)エーテル、ポリ(2-メチル-6-ヒドロキシエチル-1,4-フェニレン)エーテル等が挙げられ、ポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルが特に好ましい。

【0030】ポリフェニレンエーテル系共重合体は、フェニレンエーテル構造を主たる単量単位とする共重合体であり、前記単独重合体を形成する単量体(特に2,6-ジメチルフェノール等)と他のフェノール類との共重合体(例えば、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノールとの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと $\alpha$ -クレゾールとの共重合体、2,6-ジメチルフェノールと2,3,6-トリメチルフェノール及び $\alpha$ -クレゾールとの共重合体等が挙げられる。

【0031】本発明で用いられる(A-4)成分のポリフェニレンスルフィド系樹脂は、下記一般式で示される繰返し単位を有する単独重合体又は共重合体である。

【0032】

【化3】



【0033】(A-4)成分のポリフェニレンスルフィド系樹脂は、上記繰返し単位を70モル%以上含むものが好ましく、90モル%以上含むものがより好ましく、100モル%含むものが更に好ましい。

【0034】共重合単位としては、上記繰返し単位において、メタ結合、エーテル結合、スルホン結合、ビフェニル結合、アミノ基置換フェニルスルフィド結合、

カルボキシル基置換フェニルスルフィド結合、アルキル基置換フェニルスルフィド結合、ニトロ基置換フェニルスルフィド結合、フェニル基置換フェニルスルフィド結合、アルコキシ置換フェニルスルフィド結合、3官能フェニルスルフィド結合を含む構成単位等が挙げられるが、共重合単位含有量は、30モル%以下が好ましく、10モル%以下がより好ましく、5モル%以下が更に好ましい。

【0035】組成物中の(A-4)成分の含有割合は、3～40重量%、好ましくは3～30重量%、より好ましくは5～30重量%である。この範囲内であると、目的とする難燃性を得るための難燃剤の使用量が少なくすむため、成形品の機械物性等の低下が生じることが防止でき、そのほか品質の安定化、流動性の低下も防止できる。

【0036】(A)成分の熱可塑性樹脂としては、更に(A-5)ポリカーボネート系樹脂を用いることができる。(A-5)成分のポリカーボネート系樹脂としては、2価フェノールとカーボネート前駆体とを、周知の溶液法又は熔融法により反応させて得られるものが挙げられる。

【0037】2価フェノールは、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン(ビスフェノールA)、ビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジメチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3, 5-ジプロモフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)サルファイド、ビス(4-ヒドロキシフェニル)スルホン等から選ばれる1種以上が挙げられる。これらの中でもビス(4-ヒドロキシフェニル)アルカン系のものが好ましく、特にビスフェノールAが好ましい。

【0038】カーボネート前駆体は、ジフェニルカーボネート等のジアリルカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート等のジアルキルカーボネート、ホスゲン等のカルボニルハライド、2価フェノールのジハロホルメート等のハロホルメート等から選ばれる1種以上が挙げられる。

【0039】ポリカーボネート系樹脂の数平均分子量は特に限定されるものではないが、組成物から得られる成形体に実用上要求される機械的強度を付与するために

は、約17000～32000の範囲が好ましい。

【0040】組成物中の(A-5)成分の含有割合は、3～40重量%、好ましくは5～40重量%、より好ましくは5～30重量%である。

【0041】本発明で用いられる成分(B)成分のハロゲン非含有難燃剤としては、例えば、リン系難燃剤、トリアジン系化合物、無機系難燃剤等が挙げられ、これらは1又は2以上組合わせて使用できる。

【0042】リン系難燃剤は、リン原子を有する化合物であれば特に制限されず、有機リン化合物〔リン酸エステル、ホスホン酸とその誘導体(塩も含む)、ホスフィン酸とその誘導体(塩も含む)、ホスフィン、ホスフィンオキサイド、ビホスフィン、ホスホニウム塩、ホスファゼン、ホスファフェナントレン誘導体〕、無機系リン酸塩等が含まれる。

【0043】有機リン化合物のうちリン酸エステルとしては、例えば、脂肪族リン酸エステル〔トリメチルホスフェート、トリエチルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、トリブトキシエチルホスフェート、トリオレイルホスフェート、ジブチルホスフェート、モノブチルホスフェート、ジ(2-エチルヘキシル)ホスフェート、モノイソデシルホスフェート、2-アクリロイルオキシエチルアシッドホスフェート等〕、芳香族リン酸エステル〔トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート、トリキシレニルホスフェート、トリス(イソプロピルフェニル)ホスフェート、トリス(ο-フェニルフェニル)ホスフェート、トリス(p-フェニルフェニル)ホスフェート、トリナフチルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、キシレニルジフェニルホスフェート、ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジ(イソプロピルフェニル)フェニルホスフェート、ο-フェニルフェニルジクレジルホスフェート、トリス(2,6-ジメチルフェニル)ホスフェート、テトラフェニル-m-フェニレンジホスフェート、テトラフェニル-p-フェニレンジホスフェート、フェニル・レゾルシン・ポリホスフェート、ビスフェノールA・ビス(ジフェニルホスフェート)、ビスフェノールA・ポリフェニルホスフェート、ジピロカテコールハイポジホスフェート等〕、脂肪族-芳香族リン酸エステル〔ジフェニル(2-エチルヘキシル)ホスフェート、ジフェニル-2-アクリロイルオキシエチルホスフェート、ジフェニル-2-メタクリロイルオキシエチルホスフェートフェニルネオペンチルホスフェート、ペンタエリスリトールジフェニルジホスフェート、エチルピロカテコールホスフェート等〕等の正リン酸エステル及びこれらの縮合物が挙げられる。

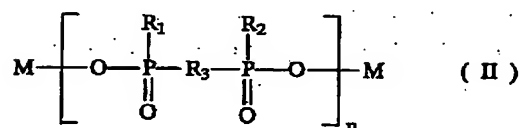
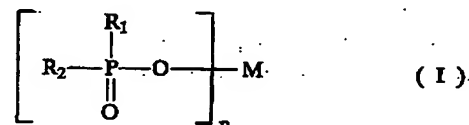
【0044】有機リン化合物のうちホスホン酸とその誘導体には、例えば、芳香族ホスファイト(トリフェニルホスファイト、トリスノニルフェニルホスファイト、フ

エニルピロカテコールホスファイト等)、脂肪族ホスファイト(トリストリデシルホスファイト、ジブチルヒドロジェンホスファイト、メチルネオペンチルホスファイト、ペンタエリスリトールジエチルジホスファイト、ジネオペンチルハイポホスファイト等)等及びこれらの縮合物が含まれる。

【0045】ホスフィン酸塩としては、次の一般式(I)及び/又は(II)で示されるものが挙げられる。

【0046】

【化4】



【0047】(式中、 $R_1$ 及び $R_2$ は水素原子、炭素数1～16のアルキル基、炭素数1～16のエーテル結合を含むアルキル基、アリール基、アラルキル基、シクロアルキル基を示し、 $R_3$ は2価の有機基を示し、 $n$ は1以上の整数を示し、 $M$ は塩を形成する原子又は有機基を示す。)

$R_1$ 及び $R_2$ は、(B-1)成分中のリン含有量を適正に保持し、難燃性の付与効果を高めるため、炭素数の平均値が1～10の範囲にあるアルキル基、アラルキル基が好ましい。 $R_3$ は2価の有機基であれば特に制限はないが、炭素数1～10のアルキレン基、 $-(CH_2)_mC_6H_4$  ( $CH_2$ ) $_m$  ( $m$ は0又は1以上の数を示す)が好ましい。

【0048】一般式(I)及び(II)中の $M$ で示される塩を形成する原子又は有機基としては、アルミニウム、カルシウム、アミド基、アンニウム基、アルキルアンモニウム基及びメラミン由来の基から選ばれる1又は2以上のものが好ましい。 $M$ が前記の原子又は有機基であると、組成物の加工時に難燃剤が分解しにくくなり、燃焼時には $M$ で示される塩を形成する原子又は有機基により難燃性が向上する。このような効果は、ホスフィン酸ナトリウムの金属塩では得ることができない。

【0049】一般式(I)及び(II)で表されるホスフィン酸塩を併用する場合の重量比は、(I)/(II)が10/90～30/70であることが好ましい。

【0050】有機リン化合物には、トリフェニルホスフィンオキサイド、トリクレジルホスフィンオキサイド、メタンホスホン酸ジフェニル、フェニルホスホン酸ジエチル等も含まれる。

【0051】無機系リン酸塩には、例えば、ポリリン酸アンモニウム、ポリリン酸アミド、ポリリン酸メラミ



ン、リン酸金属塩等も含まれる。

【0052】リン系難燃剤は赤リンであってもよい。この赤リンは黄リンを転化した後に粉碎したもの、転化前に黄リンの状態で細かく分けて転化したもの等があり、表面が未処理のものや経時変化により黒リンを含有しているものを使用できる。しかし製造時の安全性を考慮すると、表面を金属酸化物や水酸化アルミニウムや水酸化マグネシウムに代表される金属水酸化物等の無機物、熱硬化性樹脂や熱可塑性樹脂等の有機物で被覆処理され安定化されたもの又は赤リンを無電解メッキして金属被膜処理することにより安定化したものを使用することが好ましい。更に好ましくは熱可塑性樹脂をベース樹脂にしたマスターバッチとして配合することであり、これにより製造や保管時の安全性が飛躍的に向上する。ただし、成形性や機械物性を考慮すると、本発明の組成物と相容性に優れている樹脂が好ましいため、ベース樹脂としては、(A-1)～(A-4)成分のうちの芳香族ポリエステル系樹脂、ゴム含有シアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体、シアン化ビニル-芳香族ビニル系共重合体及びポリフェニレンエーテル系樹脂から選ばれる1又は2以上を使用することが望ましい。

【0053】また、リン系難燃剤は、リン原子に直接結合するエステル性酸素原子を少なくとも1つ以上有する有機リン化合物(有機リン酸エステル)又はその縮合体であってもよい。このような有機リン化合物は、難燃性を付与すると共に、耐衝撃性も向上させる。特に、リン酸エステルのうち、芳香族リン酸エステル(トリフェニルホスフェート等)又はその縮合体が好ましい。芳香族リン酸エステルは、芳香環が炭素数10～20、好ましくは12～18のアルキル基、ヒドロキシル基等の置換基で置換されたものであってもよい。アルキル基を有する芳香族リン酸エステルとしては、ビス $C_6\sim C_{10}$ アルキルフェニル-フェニルホスフェート(ビスノニルフェニルホスフェート等)等が挙げられる。ヒドロキシル基を有する芳香族リン酸エステルとしては、トリクレジルホスフェート、トリフェニルホスフェート等の芳香族リン酸エステルにおいて、芳香環に少なくとも1つのフェノール性水酸基が置換したリン酸エステル等が挙げられる。このような芳香族リン酸エステルとしては、レゾルシニルジフェニルホスフェート、ビスフェノールAジフェニルホスフェート等が挙げられる。

【0054】(B)ハロゲン非含有難燃剤としては、(B-1)リン酸エステルと上記の(B-2)一般式(I)及び/又は(II)で示されるホスフィン酸塩を併用することが好ましい。(B-1)と(B-2)の配合比(重量比)は、(B-1)/(B-2)=5/95～95/5が好ましく、70/30～20/80がより好ましい。

【0055】(B)ハロゲン非含有難燃剤として、トリアジン環を含有する化合物を使用することができ、トリアジン系化合物としては、難燃性を向上させるのに有効なトリアジン骨格を有する化合物、例えば、メラミン又はその誘導体(メラム、メレム、メロン、メラミンシアヌレート、硫酸メラミン、硼酸メラミン、珪酸メラミン、リン酸メラミン、メラミン樹脂、BTレジン等)、グアナミン又はその誘導体(サクシノグアナミン、アジボグアナミン、メチルグルタログアナミン)等が挙げられ、特にメラミン・シアヌル酸付加物が好ましい。

【0056】メラミン・シアヌル酸付加物は、メラミン(2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジン)とシアヌル酸(2,4,6-トリヒドロキシ-1,3,5-トリアジン)及び/又はその互変異体が形成する化合物である。メラミン・シアヌル酸の混合比には特に限定はないが、芳香族ポリエステル樹脂の熱安定性を損なわないためには等モルに近いほうがよい。

【0057】トリアジン系化合物の平均粒径(電子顕微鏡による)は、好ましくは100 $\mu$ m未満、より好ましくは10 $\mu$ m未満である。この範囲内であると、押出成形加工性や樹脂の機械物性の低下が防止される。

【0058】無機系難燃剤としては、種々の金属化合物、例えば、水酸化カルシウム、ドロマイト、ハイドロタルサイト等の金属水酸化物、酸化スズ、酸化ジルコニウム等の金属酸化物、炭酸マグネシウム、炭酸亜鉛、炭酸カルシウム、炭酸バリウム等の金属炭酸塩、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム等の金属ホウ酸塩等が挙げられる。

【0059】組成物中の(B)成分の含有割合は、(A)成分100重量部に対し、好ましくは1～60重量部、より好ましくは1～50重量部、更に好ましくは3～40重量部である。1重量部以上であると難燃性が高められ、60重量部以下であると難燃性や機械物性の低下が防止される。

【0060】本発明に用いられる(C)成分の充填材は、繊維、フレーク、板、ウィスカー、粒状等の一般に熱可塑性樹脂の強化材として使われる形状のものが用いられる。特に形状が繊維状の場合、補強効果が発現する最低限の長さ以上を有するものが特に好ましく、作業性や成形性を考慮すると、0.5～20mm程度の長さで5～20 $\mu$ m程度の径を有するものが望ましい。

【0061】充填材の材質は無機物〔ガラス、炭素、珪素含有化合物(炭化珪素等)、金属や金属塩(例えばアルミナ、タングステン、チタン、銅、チタン酸カリ、炭酸亜鉛等)等〕や、有機物〔アラミド繊維等〕が使用できる。なお、充填材の表面は、樹脂と充填材との接着性を向上させるため、発明の目的を損なわない範囲で、シラン、エボキシ、アクリル、チタン三塩カップリング剤等で処理してもよい。

【0062】組成物中の(C)成分の含有割合は、(A)成分100重量部に対し100重量部以下、好ましくは5～100重量部、より好ましくは5～80重量部である。



部である。この範囲内であると、流動性の低下や成形品の外観不良といった問題の発生が防止できる。

【0063】本発明に用いられる(D)成分のフッ素系化合物は、燃焼時の液滴の落下を抑制し、より高い難燃性を付与するための成分である。(D)成分としては、ポリテトラフルオロエチレン、ポリヘキサフルオロプロピレン、(テトラフルオロエチレン/ヘキサフルオロプロピレン)共重合体、(テトラフルオロエチレン/パーフルオロアルキルビニルエーテル)共重合体、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体、(ヘキサフルオロプロピレン/プロピレン)共重合体、ポリビニリデンフロライド、(ビニリデンフロライド/エチレン)共重合体等が挙げられ、これらの中でも特にポリテトラフルオロエチレン、(テトラフルオロエチレン/エチレン)共重合体、ポリビニリデンフロライドが好ましい。

【0064】組成物中の(D)成分の含有割合は、(A)成分100重量部に対し、好ましくは0.1~5重量部、より好ましくは0.1~3重量部、更に好ましくは0.1~1重量部である。

【0065】本発明の難燃性樹脂組成物には、本発明の目的を損なわない範囲で公知の添加物、安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料や染料等を添加してもよい。

【0066】本発明の難燃性樹脂組成物は、すべての原料をタンブラー等の混合機で混合した後、押出機で熔融混練し、冷却後カッターでペレット化するという、公知の樹脂組成物の製造方法で製造することができる。但し、(B)成分として赤リンを使用する場合は、赤リンをベース樹脂と混合してマスターバッチとした後、他の成分と熔融混練することが望ましく、(C)成分のうちガラス繊維等の繊維状充填材は、その損傷を少しでも防ぐために、他のものと同時に配合せず、押出機途中でサイドフィーダーより供給して混合することが望ましい。

【0067】

【実施例】以下に実施例を示し、本発明を具体的に説明するが、これは例示的なものであり、本発明はこれらの実施例により限定されるものではない。実施例、比較例においては、以下のものを使用した。

(A-1)成分

PBT: ポリプラスチック(株)製のポリブチレンテレフタレート ジュラネックス2000を使用した

PET: 三菱レイヨン製のポリエチレンテレフタレート ダイナイトMAを使用した

PA: 宇部興産(株)製のUBEナイロン6 1030 Bを使用した

(A-2)成分

ABS樹脂(ゴム含有PS/ANコポリマー): 平均粒子径0.3 $\mu$ mのポリブタジエンラテックス40重量部の存在下にスチレン74%、アクリロニトリル26%からなる単量体混合物60部を乳化重合した。得られたグラフト共重合体ラテックスは硫酸で凝固し、苛性ソーダ

で中和、洗浄、濾過、乾燥してパウダー状の弾性グラフト共重合体を得た。

(A-3)成分

AS樹脂(PS/ANコポリマー): アクリロニトリル、スチレン及び溶媒としてエチルベンゼンを用い、重合反応機に混合液を連続的に添加し、約120℃の温度で重合反応を行った。その後、未反応のモノマーを真空下にて除去し、共重合体の粉末を得た。共重合体中のアクリロニトリル含有量は23重量%であった。

(A-4)成分

PPE: GE Specialty Chemicals, Inc.製のポリ(2,6-ジメチル-1,4-フェニレン)エーテルBLENDEX HPP820を使用した。

【0068】PPS: 東ソー製のポリフェニレンスルフィド樹脂 #140を使用した

(B)成分

赤リン系難燃剤: リン化学工業(株)製の赤リン難燃剤ノーバエクセル140を使用した

トリアジン化合物: 日産化学(株)製のメラミンシアヌレートMC610(平均粒径 約1 $\mu$ m)を使用した

ホスフィン酸カルシウム: 一般式(II)のもの、大平化学工業(株)製

(C)成分

充填材: 日本電気硝子(株)製の短繊維状ガラス充填材ECS03Tを使用した

(D)成分

フッ素系化合物: 三井デュボンフロロケミカル(株)のテフロン6-Jを使用した。

(耐衝撃性) 1/4"インチの厚みを持つ射出成形片に対して、ASTM D256に基づくアイゾット衝撃試験(ノッチ付きサンプル使用)を行い、耐衝撃性をアイゾット衝撃強度で評価した。

(耐熱性試験) 1/4"インチの厚みを持つ射出成形片に対して、ASTM D648-82に基づく荷重たわみ温度(HDT)(1.82MPa)を測定して評価した。

(寸法安定性) ASTM D955に基づく成形収縮率を測定して評価した。

(難燃性) UL-94規格に基づく垂直燃焼試験を行い、1/16"インチの厚みを持つ射出成形品を使用し、V-0に達しているかを評価した。

【0069】実施例1~5及び比較例1~6

表1に示した配合割合[(A-1)~(A-4)は重量%、他は(A-1)~(A-4)の合計100重量部に対する重量部表示]で、タンブラーを使って(C)成分の充填材以外を混合した後、二軸押出機を用いて熔融混練し、ペレット状の難燃性樹脂組成物を得た。シリンダー温度は250℃とし、(C)成分の充填材は、押出機途中からサイドフィードした。得られたペレットを、シリンダー温度250℃、金型温度60℃で射出成形し、

得られた成形品について機械物性等の性能と難燃性の評価を行った。結果を表1に示す。

【0070】

【表1】

		実 施 例					比 較 例					
		1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	6
(A-1)	PBT	50	70		70	70	50	70	70		95	70
	PET			70								
(A-2)	ABS樹脂	32	17	17	17	17	35	20	20	60		17
(A-3)	AS樹脂	13	8	8	8	8	15	10	10	35		8
(A-4)	PPE	5	5	5	5	5				5	5	
(B)	赤リン	10	8	3	6	10	10	8	6	5	5	10
	トリアジン化合物				10				10			
(C)	充填材	50	50	50	50		50	50	50	50	50	
(D)	フッ素系化合物	0.5	0.5			0.5	0.5	0.5		0.5		
7点ノック衝撃強度 [J/m]		103	96	81	79	4	103	96	81	50	39	4
HDT [°C]		150	200	210	200	100	150	200	200	110	210	90
成形収縮率 [%]		0.2	0.3	0.3	0.3	1.2	0.2	0.3	0.3	0.1	1.1	1.2
UL94 1/16"		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	規格外	規格外	規格外	規格外	V-0	規格外

【0071】実施例6～13、比較例7～11

表2に示した配合割合〔(A-1)～(A-4)は重量％、他は(A-1)～(A-4)の合計100重量部に対する重量部表示〕で、実施例1～5と同様にして、難燃性樹脂組成物を得た。得られたペレットを、シリンダ

一温度250℃、金型温度60℃で射出成形し、得られた成形品について機械物性等の性能と難燃性の評価を行った。結果を表2に示す。

【0072】

【表2】

		実 施 例							比 較 例					
		6	7	8	9	10	11	12	13	7	8	9	10	11
(A-1)	PBT	70	70	70	70			60	70	70	70		70	100
	PA					70	70	10				70		
(A-2)	ABS樹脂	10	25	10	25	10	25	10	10	30	30	30	30	
(A-3)	AS樹脂													
(A-4)	PPE		5		5		5		20					
	PPS	20		20		20		20						
(B)	赤リン	8	8	6	6	8	8			10	6	8		15
	トリアジン化合物			10	10						10			
	ホスフィン酸Ca							40	30				40	
(C)	充填材	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50	50
7点ノック衝撃強度 [J/m]		80	80	70	70	90	90	50	40	100	70	100	25	50
HDT [°C]		200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200
成形収縮率 [%]		0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.7
UL94 1/16"		V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	規格外	規格外	規格外	規格外	V-2

【0073】

【発明の効果】本発明により、耐衝撃性、耐熱性、寸法

安定性等の性能に優れ、更に難燃性にも優れた成形品が得られる難燃性樹脂組成物を提供することができる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>7</sup>

識別記号

F I

テマコード (参考)

C 08 K 5/00

C 08 K 5/00

C 08 L 25/12

C 08 L 25/12

27/12

27/12

69/00

69/00

71/12

71/12

77/00  
81/02  
// B 2 9 K 25:00  
67:00  
69:00  
77:00  
83:00  
105:06

77/00  
81/02  
B 2 9 K 25:00  
67:00  
69:00  
77:00  
83:00  
105:06

F ターム(参考) 4F070 AA07 AA08 AA18 AA47 AA52  
AC01 AE07 FB03 FB04  
4F071 AA12 AA22X AA26 AA27  
AA34X AA45 AA46 AA50  
AA51 AA54 AA55 AA62 AA76  
AA77 AB01 AB05 AB25 AC15  
AC19 AE07 AF23 AF45 AF47  
AF54 AH12 BA01 BB05 BC03  
4F206 AA24 AA25 AA29 AB05 AB11  
AE10 JA07 JQ81  
4J002 BC06X BD125 BD135 BD145  
BD155 CF00W CF03W CF04W  
CF06W CF07W CF08W CG00Z  
CG01Z CG02Z CG03Z CH07Y  
CL00W CL01W CL03W CL05W  
CN01Y DA056 DE047 DE087  
DE097 DE237 DE247 DE287  
DH036 DH056 DK007 EW006  
EW046 EW126 EW136 EW156  
EW176 FD017 FD136 GQ00